

J6 0013-837
JAN 1985

BEST AVAILABLE COPY

85-058442/10 SHOWA DENKO KK 04.07.83-JP-120330 (24.01.85) C08k-05/09 C08l-51/04 C08l-55/02 Treatment of impact resistant butadiene graft copolymer - to improve adhesion to metal, with at least one carboxylic acid anhydride e.g. norbornene di:carboxylic anhydride	A18 M13 SHOW 04.07.83 J6 0013-837-A	A(3-C4, 4-B1, 4-C3, 4-D3, 4-F6D, 9-A5, 10-E23) M(13-H5) strength. (8pp Dwg.No.0/0)	329
C85-025479 Treatment prod. of impact-resistant resins is prep'd. by treating 100 pts.wt. of (A) impact-resistant resins prep'd. with 0.01-10 pts.wt. of (B) at least one carboxylic acid anhydride selected from 5-norbornene-2,3 -dicarboxylic anhydride, 6-(5-carboxy bicyclo[2.2.1]-hepta-2-enyl) acetic acid anhydride, 3,6-methano-1-methyl-1,2,3,6-tetrahydro cisphthalic anhydride, 2-oxa-1,4-dioxo-5,8 -methano -1,2,3,4,4a,5,8,8a -octahydronaphthalene and 5,8-methano -1,2,3,4,4a,5,8,8a -octahydronaphthalene -1,2-dicarboxylic anhydride in the absence of crosslinking agents. Impact resistant resins are prep'd. by graft-copolymerising styrene alone or mixed with at least one vinyl cpd. selected from acrylonitrile and methyl methacrylate onto butadiene type rubbers contg. at least 60wt.% of butadiene. ADVANTAGE The treatment prod. has excellent adherence to metals. Unreacted monomers hardly bleed out on the surface of the treatment prod. Since the impact-resistant resins used neither gelate nor crosslink during the reaction, they maintain their mouldability and fluidity. The treatment prod. has fine kneading property, mouldability and excellent mechanical			

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-13837

⑫ Int. Cl.^a
C 08 L 51/04
C 08 K 5/09
C 08 L 55/02

識別記号
101
CAM

厅内整理番号
7167-4 J
7167-4 J

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月24日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 耐衝撃性樹脂の処理物

⑮ 特 願 昭58-120330

⑯ 出 願 昭58(1983)7月4日

⑰ 発明者 小嶋英雄

横浜市金沢区富岡町2825番地

⑱ 発明者 竹村憲二

上尾市富士見二丁目18番15号

⑲ 出願人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9

号

⑳ 代理人 弁理士 菊地精一

明細書

1. 発明の名称

耐衝撃性樹脂の処理物

2. 特許請求の範囲

(A) ブタジエンを少なくとも60重量%含有するブタジエン系ゴムにステレン単独またはステレンとアクリロニトリルおよびメチルメタクリートからなる群からえらばれた少なくとも一種のビニル化合物とをグラフト共重合させることによつて得られる耐衝撃性樹脂 100重量%

ならびに

(B) 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、6-(5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2-エニル)酢酸無水物、3,6-メタノ-1-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロシスフタル酸無水物、2-オキサ-1,4-ジオキソ-5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンおよび5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン-

1,2-ジカルボン酸無水物からなる群からえらばれた少なくとも一種のカルボン酸の無水物

0.1~10重量部

を架橋剤の不存在下で処理させることによつて得られる耐衝撃性樹脂の処理物。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

本発明は耐衝撃性樹脂にカルボン酸の無水物を架橋剤の不存在下で処理させることによつて得られる耐衝撃性樹脂の処理物に関する。さらにくわしくは、(A)ブタジエンを主成分とするブタジエン系ゴムにステレン単独またはステレンと他のビニル化合物とをグラフト共重合させることによつて得られる耐衝撃性樹脂ならびに(B)5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、6-(5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2-エニル)酢酸無水物、3,6-メタノ-1-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロシスフタル酸無水物、2-オキサ-1,4-ジオキソ-5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンおよび5,

8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物からなる群からえらばれた少なくとも一種のカルボン酸の無水物を架橋剤の不存在下で処理させることによつて得られる耐衝撃性樹脂の処理物に関するものであり、金属との接着性のすぐれた処理物を提供することを目的とするものである。

(1) 発明の背景

極性基を有しない高分子化合物（たとえば、オレフィン系重合体、ステレン系重合体）は極性基を有しないために金属との接着性がよくない。そのためステレン系重合体の金属との接着性を付与するために下記の方法が提案されている。

- (1) ステレン系重合体（耐衝撃性ステレン系樹脂も含めて）に極性基を有するビニル化合物（たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、その無水物）をグラフト重合させる方法。
- (2) ステレンと前記ビニル化合物とを共重合させる方法。
- (3) ステレン系重合体に接着性を有する物質（樹

脂も含めて）を配合させる方法。

しかしながら、以上の方針によつてステレン系重合体の接着性を改良したとしても、金属との接着性は満足すべきものではない。このことは、ステレン系重合体が硬い樹脂であるために改重合体の成形物と金属との接着界面において樹脂層が金属をピーリングするさいに生じる変形に対応できる挙動をとらないためと推定される。

以上のことから、ステレン系重合体として耐衝撃性樹脂と前記ビニル化合物とを有機過酸化物の存在下で溶融混練させることにより、耐衝撃性樹脂の接着性を改良することが考えられる。しかし、使用した有機過酸化物の発生するラジカルによつて該耐衝撃性樹脂において架橋反応が同時に進行し、変性された共重合体がゲル化のために樹脂としての物性、外観、成形性、相溶性などが著しく悪化する。

上記のことから、耐衝撃性樹脂と極性基を有するビニル化合物（たとえば、無水マレイン酸）と、有機過酸化物の存在下で溶融混練させること

が推考される。しかしながら、完全にビニル化合物を耐衝撃性樹脂にグラフト重合させることは難しく、未反応のビニル化合物が重合体の表面に経時的にブリードするために人体などに悪影響を及ぼすばかりでなく、接着性の低下を生じる。

(2) 発明の構成

以上のことから、本発明者らは、これらの欠点を有さず、金属との接着性のすぐれたステレン系重合体の組成物またはその処理物を得ることについて種々探査した結果、

Ⅳ ブタジエンを少なくとも60重量%含有するブタジエン系ゴムにステレン単独またはステレンとアクリロニトリルおよびメチルメタクリレー、からなる群からえらばれた少なくとも一種のビニル化合物とをグラフト共重合させることによつて得られる耐衝撃性樹脂
100重量部

ならびに

④ 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、6-(5-カルボキシ-ビニル)-2,

2,1]-ヘプタ-2-エニル)酢酸無水物、3,6-メタノ-1-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロシスフル酸無水物、2-オキサ-1,4-ジオキソ-5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンおよび5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物からなる群からえらばれた少なくとも一種のカルボン酸の無水物 0.01~10重量部

を架橋剤の不存在下で処理させることによつて得られる耐衝撃性樹脂の処理物が、

金属との接着性がすぐれているのみならず、前記の欠点の解決された処理物が得られることを見出し、本発明に到達した。

(3) 発明の効果

本発明によつて得られる処理物はその製造も含めて下記のこととき効果（特徴）を発揮する。

- (1) 本発明の処理物は一般の合成樹脂の分野において行なわれているロール、押出機、パンパリーミキサー、ニーダーなどの混合機を使用して

特開昭60-13837(3)

- 溶融状態で混練させることによつて得られるから、製造法が簡易である。
- (2) 未反応のモノマー（カルボン酸の無水物）が処理物の表面にブリードすることが極めて少ないので人体などへの悪影響がないばかりでなく、経済的にも接着性の低下が少ない。
- (3) 使用される耐衝撃性樹脂のゲル化および架橋反応が起らないため、成形性および流動性の低下が起らない。
- (4) 得られる処理物と金属粉末、無機充填剤または有機充填剤とを混練させることによつて分散性を改良するばかりでなく、これらの脱離防止に役立つ。
- (5) ステレンを主成分とする樹脂と良い相溶性を有し、これらの樹脂の接着性を付与することができる。
- (6) アルコール性水酸基、アミノ基を有する樹脂と反応させることができあり、これらの樹脂と複合およびブレンドすることができる。
- (7) 混練性および成形性が良好であるため、種々

(1) ブタジエン系ゴム

該ブタジエン系ゴムとはブタジエンを主成分（60重量%以上）とするゴムであり、ブタジエン単独重合ゴム、ブタジエンと少量のステレンまたはアクリロニトリルとの共重合ゴム（SBR、NBR）である。ブタジエンとステレンとの共重合ゴムはブロック共重合ゴムでもよく、またランダム共重合ゴムでもよい。

本発明の耐衝撃性樹脂を製造するにあたり、前記ブタジエンゴムのうち、ゴムの種類によつて異なるが、それらのムーニー粘度が20～140のものが望ましく、とりわけ30～120のものが好適である。また、これらのブタジエン系ゴムは工業的に広く製造され、かつ多方面にわたつて利用されているものである。それらの製造方法、特性および用途については広く知られているものである。〔たとえば、神原周著、『合成ゴムハンドブック』（昭和42年、朝倉書店発行）。〕

(2) 耐衝撃性樹脂の製造

本発明において用いられる耐衝撃性樹脂は前記

の形状を有する成形物に成形することができ、また種々の機械的強度がすぐれている。

本発明によつて得られる以上のこととき効果（特徴）を發揮するために多方面にわたつて使用することができる。代表的な用途を下記に示す。

- (1) 自動車（二輪車も含めて）の各種物品
(2) 各種家電用部品
(3) 各種容器および日用品雑貨
(4) ステレンを主成分とする樹脂との複合物
(5) 事務用機器部品
(6) 各種金属、無機充填剤、有機充填剤などの粉末状物、フレーク状物および纖維状物の分散性改良剤
(7) ステレンを主成分とする樹脂の接着性の改良
(V) 発明の具体的説明

(A) 耐衝撃性樹脂

本発明において使用される耐衝撃性樹脂は後記のブタジエン系ゴムにステレン単独またはステレンと他のビニル化合物とをグラフト共重合することによつて得られるものである。グラフト重合の方法は塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法および水性懸濁重合法ならびにこれらのグラフト重合方法を組合させる方法（たとえば塊状重合した後、水性懸濁重合する方法）がある。一般に、100重量部の耐衝撃性樹脂を製造するためには使用されるブタジエン系ゴムの使用量は3～40重量部であり、5～35重量部が好ましく、特に5～30重量部が好適である。（比較的多量のブタジエン系ゴムを使用してゴムを多く含有するグラフト重合物を製造し、このグラフト重合物に前記のステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートの単独重合樹脂を混合させてもよいが、この場合のゴム状物の使用量は該混合物として計算する）。また、ブタジエン系ゴムにグラフト化として結合しているモノマー（ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート）の分子量は、

通常1.000～300.000であり、とりわけ2.000～200.000が望ましい。既して、ブタジエン系ゴムに完全にモノマーが結合することはまれであり、グラフト物とゴムに結合しないモノマーの単独重合体または共重合体とが存在する。これらの単独重合体および共重合体は分離しないでそのまま使われる。

(3) 耐衝撃性樹脂の代表例

以上のように製造された耐衝撃性樹脂の代表例としては、ブタジエン単独重合ゴムまたはステレンとブタジエンのブロックもしくはランダム共重合ゴム(SBR)にステレン単独をグラフト共重合させることによつて得られる耐衝撃性ステレン樹脂(HIPS樹脂)、ブタジエン単独重合ゴム、SBRまたはアクリロニトリルとブタジエン共重合ゴム(NBR)にステレンとアクリロニトリルをグラフト共重合させることによつて得られるアクリロニトリル-ブタジエン-ステレン三元共重合樹脂(ABS樹脂)、ブタジエン単独重合ゴムまたはSBRにステレンとメチルメタクリレ

トをグラフト共重合することによつて得られるメチルメタクリレート-ブタジエン-ステレン三元共重合樹脂(MBS樹脂)があげられる。

④ 处理方法

本発明を実施するには上記の耐衝撃性樹脂に「5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、6-(5-カルボキシビシクロ[2.2.1]-ヘpta-2-エニル)酢酸無水物、3,6-メタノ-1-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロシスフル酸無水物、2-オキサ-1,4-ジオキソ-5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンおよび5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物」(以下「カルボン酸無水物と云う)を処理させることによつて達成することができる。処理方法としては溶液法と浴融法とがあげられる。

浴融法で処理する方法では無極性有機溶媒中に前記耐衝撃性樹脂とカルボン酸無水物を投入して一較には室温(15℃)ないし150℃(好ましくは、15℃ないし120℃)で処理する方法

である。この方法において使われる不活性有機溶媒としては飽和脂肪族カルボン酸、その無水物およびエステルからなる有機酸およびその誘導体ならびに脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素ならびにこれらのハロゲン化物があげられる。これらの不活性有機溶媒のうち、融点が0℃以下であるが、沸点が30～250℃のものが好ましい。融点が0℃を超える溶媒を使用すると、凝固し易い。一方、沸点が30℃未満のものを使うと、処理中に気化し易く、また沸点が250℃を超えた有機溶媒を用いると、処理終了後において得られた処理生成物から該溶媒を完全に除去することが困難である。これらのことから、好ましい不活性有機溶媒の代表例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼン、ヘキサン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、ブニコール、四塩化炭化水素、オクタンおよびヘテタンがあげられる。

さらに、溶媒によって耐衝撃性樹脂にカルボン酸無水物を処理する場合、一般的の合成樹脂の分野において使用されている浴融混練機(たとえば、

押出機)を用いて前記耐衝撃性樹脂およびカルボン酸無水物を浴融混練しながら処理することによつて得ることができる。このさい、混練温度は使われる耐衝撃性樹脂の種類によつて異なるが、使用される耐衝撃性樹脂の融点以上であるが、280℃以下である。かりに、280℃を超えた温度で処理を実施すると、用いられる耐衝撃性樹脂の一部が熱劣化することがあり、たとえ熱劣化しなくとも急激な処理(反応)が発生し、良好な処理物が得られない。

100重量部の耐衝撃性樹脂に対するカルボン酸無水物の処理割合は0.01～10重量部であり、0.02～10重量部が望ましく、とりわけ0.05～5.0重量部が好適である。100重量部の耐衝撃性樹脂に対するカルボン酸無水物の処理割合が0.01重量部未満では、すぐれた接着強度を有する処理物が得られない。一方、10.0重量部を超えて処理するならば、接着性的増大になく、むしろ物性が著しく低下するために望ましくない。

前記の処理方法のうち、溶液法では処理終了後

において使つた無活性有機溶媒を得られた処理物から実質的に完全に除去する必要がある。そのため、本発明を実施するにあたり、溶融法が好ましい。

さらに、この溶融法において、せん断速度が50～200／秒（好適には、100～200／秒）の条件で実施することが望ましい。

本発明の重要な点は前記のいずれかの方法によつて実施する場合でも、架橋剤が存在しない状態で行なうことである。かりに、処理中に架橋剤（たとえば、有機過酸化物）が存在した状態で本発明を実施すれば、耐衝撃性樹脂中に存在する二重結合によつて架橋反応が起り、ゲル化を生じ、成形性および流動性が低下するために好ましくない。

(C) 処理物の物性

本発明によつて得られる処理物の物性の代表例としては、ASTM D-1238にしたがつて測定したメルトフローレート(MFR)は0.01～6.0g/10分であり、ASTM D-792

にしたがつて測定した密度は0.90～1.20g/cm³である。また、ASTM D-638にしたがつて測定した引張強度は200～350kg/cm²であり、伸び率は10～500%である。さらに、ASTM D-790にしたがつて測定した曲げ弾性率は8.000～20.000kg/cm²であり、ASTM D-256にしたがつて測定したアイシット衝撃強度（ノック付）は1.0～50kg·cm/cm²である。また、ASTM D-2240にしたがつて測定したロックウェル硬度（Dスケール）は70～85である。これらの物性は処理物の製造用いた耐衝撃性樹脂およびカルボン酸無水物の種類およびそれらの使用割合（処理割合）ならびにその処理条件によつて異なる。

本発明において使用されるカルボン酸無水物は立体的にかさ高い化合物であるため、一般に用いられているマレイン酸やその無水物とは異なり、架橋反応の橋かけ剤とはならない。のためにゲル化を生ぜず、したがつて流動性（溶融粘度）および成形性がほとんど低下しない。

(D) 利用、成形方法など

得られる処理生成物は反応性の酸無水物基を有するため金属、無機化合物および有機化合物と強固な結合を有するため、これらの粉末状物、繊維状物またはフレーク状とともに練り込んだ場合、種々の物性を改良するばかりでなく、これらを充填剤などの添加剤として使用する場合、樹脂状物およびゴム状物との分散性がすぐれている。したがつて、本発明によつて得られる処理生成物を練り込んだ添加剤を配合させた樹脂またはゴム状物の成形物からの添加剤の脱落を防止することができる。

さらに、ステレン単独重合体、ステレンを主成分とする共重合体およびステレン単独またはステレンと他のビニル化合物をグラフト重合させることによつて得られるグラフト重合物との相容性が極めて良好である。したがつて、これらの重合物と混練り（混合）することが容易である。そのためこれらの重合物の接着性を改良することができるばかりでなく、種々の添加剤とともにこれら

の重合物と混練させることによつてカップリング効果をこれらの重合物に付与する。したがつて、添加剤を配合させるこれらの重合物の物性を改良することができる。

その上、アルコール性水酸基、アミノ基を有する重合物（たとえば、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物、アミド樹脂）と反応することができる、これらの重合物の積層、接着などが容易である。

また、金属（たとえば、鉄、アルミニウム、銅、ステンレス鋼）との積層物を製造することが可能であり、さらに本発明の処理生成物または前記重合物との組成物の成形物の表面にアクリル系塗料やウレタン系塗料の塗装性を改良することができる。

本発明によつて得られる処理生成物はそのまま使用してもよいが、ステレン単独重合体ならびに前記共重合体およびグラフト重合物のうち、いずれかと混合して組成物として用いてもよい。さらに、処理生成物または該組成物の使用目的に応じ

これらの処理生成物または組成物にさらに、酸素、熱および紫外線に対する安定剤、金属劣化防止剤、難燃化剤、着色剤、電気的特性改良剤、充填剤、帯電防止剤、滑材、加工性改良剤および粘着性改良剤のごとき添加剤を本発明の混合物が有する特性をそこなわない範囲であるならば混合してもよい。

本発明によつて得られた処理生成物と前記重合物および/または添加剤とを混合するには、一般の合成樹脂の業界において一般に使われているヘンシエルミキサーのごとき混合機を使つてドライブレンドしてもよく、バンパリー・ミキサー、ニードル、ロールミルおよびスクリュー式押出機のごとき混合機を用いて溶融混練することによつて製造することもできる。このさい、あらかじめドライブレンドし、得られる混合物をさらに溶融混練することによつて一層均一な混合物を得ることができる。

本発明によつて処理生成物は前記したごとく、成形物がすぐれているために合成樹脂の分野にお

いて通常行なわれている押出成形法、射出成形法、インフレーション成形法およびプレス成形法のごとき成形法によつて種々の形状を有する成形物を製造することができる。また、形状としては、フィルム状物、シート状物、ボード状物、板状物、パイプ状物、棒状物、容器状物、箱状物および球状物ならびにその他の複雑な形状を有するものがあげられる。前記の溶融混練の場合でも、成形の場合でも使われる処理生成物または組成物の軟化点以上の温度で実施しなければならないが、高い温度で実施すれば、処理生成物や他の重合物が劣化することがある。したがつて、溶融混練および成形は一般には150~280℃の温度範囲において実施される。

前記したごとく、本発明によつて得られる処理生成物は、接着性がすぐれているために種々の物質の形状物と接着することができる。この物質としては、金属（たとえば、アルミニウム、鉄、銅、それらの合金）、ガラス、紙、繊維、木、皮革、ゴム類（たとえば、ネオプレンゴム、ウレタンゴ

ム、ブタジエン系ゴム、天然ゴム）、極性基含有樹脂（たとえば、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアクリロニトリル）ならびに前記ステレン単独重合体、ステレンを主成分とする共重合体およびグラフト重合物があげられる。このように本発明によつて得られる処理生成物は種々の物質の形状物と接着性がすぐれているためにこれらの物質の形状物と複数（二層でもよく、三層以上でもよい）して使用することができる。さらに、該処理生成物または組成物の成形物にアクリル系塗料またはウレタン系塗料によつて塗装して使用することもできる。

例 実施例および比較例

以下、実施例によつて本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において、接着強度にて得られた処理生成物または未処理の~~未処理樹脂~~とアルミニウム箔（厚さ 0.05mm）を 230℃のプレス温度で 2 分間予熱を行い、この温度において 150kg/

㎠の加圧条件で 1 分間プレス成形を行なつた。得られた各プレス成形物（幅 10mm）をテンションを用いて剥離速度が 5.0mm/分の条件で接着面に対して 180°の方向に剥離した。また、メルトフロー率（以下「MFR」と云う）は JIS K-6870 にしたがい、温度が 200℃および荷重が 5.0kg の条件で測定した。

なお、実施例および比較例において耐衝撃性樹脂はあらかじめ下記のように製造したものを使用した。

(A) ステレン系樹脂 (HIPS)

ステレン系樹脂として、8.1重量部のステレン-ブタジエンランダム共重合ゴム [ステレン含有量 25.3重量%、ムーニー粘度 (ML₁₊₄) 2.5、以下「SBR」と云う] に 9.2重量部のステレンをグラフト重合させ、メルトフロー率が 13.0g/10 分の耐衝撃性ポリスチレン（以下「HIPS」と云う）を製造して用いた。

(B) ABS樹脂

20%のステンレス製オートクレーブにステレ

特開昭60-13837(7)

シーブタジエン共重合ゴム(ブタジエン含有量8.0重量%、ゴムのゲル含有量8.0%)280.0g(固体分として)、2.0gの過硫酸アンモニウム、8.00gの不均化ロジン酸ナトリウム、21.0gのラクリルメルカプタンおよび8.0gの水を仕込み、均一状に搅拌した。これに单量体として252.0gのステレンと1200gのアクリロニトリルを加えて搅拌し、ついで、搅拌しながら70℃に昇温させた。この温度において搅拌しながら10時間重合を行なつた。ついで、5%の硫酸アルミニウムの水溶液を上記のようにして得られた重合体(グラフト物)を含有するラテックス状物に加え、得られたグラフト物を凝固した。この凝固物を約1%の水酸化ナトリウムの水溶液約5.2Lを用いて洗浄し、さらに多量(約30L)の70℃の温水を用いて洗浄した。このグラフト物を約8.0%において減圧下で一夜乾燥を行なつた。その結果、378.5gの白色粉末状のグラフト物が得られた。得られたグラフト物のゴム状物の含有量は7.3重量%であつた。以下、このグラ

フト物を「MBS」という。

[④ MBS樹脂]

ブタジエンが7.6.5重量%、ステレンが23.5重量%からなるブタジエン-ステレン共重合ゴム(ムーニー粘度50)138.0gを含有する水性分散液1.20Lを20gのステンレス鋼オートクレープに仕込んだ。窒素気流下、温度を60℃に保ちながらホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムの二水和物48.0gを約2.4Lの水に溶解した水溶液と160gのキュメンハイドロパーオキサイドとを加え、1時間搅拌した。ついで、76.80gのメチルメタクリレートと320gのキュメンハイドロパーオキサイドとの混合液を追加し、重合を行なつた。約7時間後に重合率は91.8%に達した。この反応系に688.0gのステレンと320gのキュメンハイドロパーオキサイドとの混合液を添加し、重合を行なつた。約6時間後に重合率は93.3%に達した。この液に硫酸と塩化ナトリウム(食塩)との水溶液を加えて凝固させた。ついで、この沈殿物を沪過し、

充分に温水を使用して洗浄した後、約80℃の温度において減圧下で一夜乾燥を行なつた。その結果、白色粉末状の重合物(グラフト物)が得られた。このグラフト物(以下「MBS」と云う)のゴム状物の含有量は9.6重量%であつた。

実施例 1~10、比較例 1~4

前記の耐候性樹脂(種類を第1表に示す)10.0重量部ならびにカルボン酸無水物として5-ノルガルネン-2,3-ジカルボン酸無水物[以下「無水物(A)」と云う]、6-(5-カルボキシビシクロ[2.2.1]-ヘプタ-2-エニル)酢酸無水物[以下「無水物(B)」と云う]、3,6-メタノ-1-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロシスフタル酸無水物[以下「無水物(C)」と云う]、2-オキサ-1,4-ジオキソ-5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン[以下「無水物(D)」と云う]および5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物[以下「無水物(E)」と云う]をそれぞれ(第1表に使用量および種類を示す)

二輪押出機(径30mm)を使用してシリンダー温度が190℃および樹脂平均滞留時間が4分間で混練しながらペレットを製造した。得られた各ペレットを前記のごとくアルミニウム箔と接着させ、接着強度を測定した。得られたそれぞれのペレットのMFRおよび接着強度を第1表に示す。

第 1 表

実施例または比較例番号	耐衝撃性樹脂の種類	カルボン酸無水物		MFR (g/10分)	接着強度 (kg/cm)
		種類	使用量 (重量部)		
実施例 1	HIPS	無水物(A)	2.0	1.5.5	650
2	ABS	-	-	3.9	750
3	MBS	-	-	6.8	800
4	HIPS	無水物(B)	-	1.5.6	550
5	-	無水物(B)	-	1.5.4	600
6	-	無水物(B)	-	1.4.5	600
7	-	無水物(B)	-	1.4.0	480
8	-	無水物(A)	0.1	1.3.1	400
9	-	-	1.0	1.4.5	550
10	-	-	3.0	1.6.0	700
比較例 1	-	-	0	1.3.0	10
2	ABS	-	0	3.5	10
3	MBS	-	0	6.0	20
4	HIPS	無水物(A)	1.5.0	1.8.5	450

以上の実施例および比較例の結果から、本発明によつて得られる処理物は、金属との接着性が良好であるのみならず、成形性もすぐれていることは明らかである。

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 斎藤精一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)